



1753
#2

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of: Masanobu FUKADA et al.

Serial No.: 09/935,750

Group Art Unit: 1753

Filed: August 24, 2001

Examiner:

For: MATERIAL FOR PHOTO-ALIGNMENT LAYER, PHOTO-ALIGNMENT LAYER
AND METHOD OF MANUFACTURING THE SAME

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119

Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Date: November 13, 2001

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application is hereby requested for the above-identified application, and the priority provided in 35 U.S.C. 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2000-260764, Filed August 30, 2000

In support of this claim, the requisite certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the applicants' have complied with the requirements of 35 U.S.C. 119 and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of said certified copy.

RECEIVED
NOV 15 2001
TC 1700

In the event that any fees are due in connection with this paper, please charge our Deposit Account No. 01-2340.

Respectfully submitted,

ARMSTRONG, WESTERMAN, HATTORI,
McLELAND & NAUGHTON, LLP



Donald W. Hanson
Attorney for Applicant(s)
Reg. No. 27,133

DWH/rlb
Atty. Docket No. 011078
1725 K Street, NW, Suite 1000
Washington, DC 20006
Tel: (202) 659-2930
Fax: (202) 887-0357

Enclosures: Certified copy of the foreign application

RECEIVED
NOV 15 2001
TC 1700



OSP-11271-7
us

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2000年 8月30日

出 願 番 号

Application Number:

特願2000-260764

出 願 人

Applicant(s):

大日本インキ化学工業株式会社

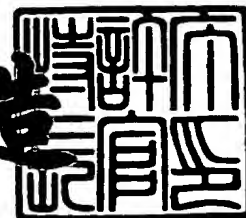


RECEIVED
NOV 15 2001
TC 1700

2001年 8月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3080843

【書類名】 特許願

【整理番号】 PX000265

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G02F 1/1337
C07D207/448

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大崎台 1 - 2 7 - 1 B 2 1 2

 【氏名】 福田 昌宣

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県八千代市村上 4 5 1 0 - 4

 【氏名】 早川 均

【発明者】

 【住所又は居所】 千葉県佐倉市大崎台 2 - 2 1 - 1 3

 【氏名】 高田 宏和

【特許出願人】

 【識別番号】 000002886

 【氏名又は名称】 大日本インキ化学工業株式会社

【代理人】

 【識別番号】 100088764

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 高橋 勝利

 【電話番号】 03-5203-7758

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 008257

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 要約書 1

 【包括委任状番号】 9700878

【プルーフの要否】 要

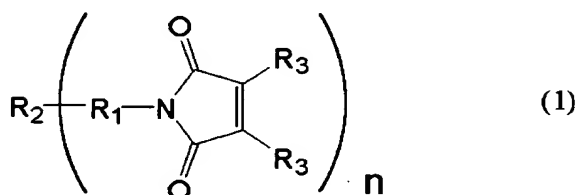
【書類名】 明細書

【発明の名称】 マレイミド誘導体を含む光配向材料及び光配向膜の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)

【化1】



(式中、 R_1 は各々独立して、①直鎖アルキレン基、②分岐アルキレン基、③シクロアルキレン基、④アリールアルキレン基及び⑤シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基、もしくは、これらの有機基の複数個が、単結合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、エステル($-\text{COO}-$)、エーテル($-\text{COC}-$)、アミド($-\text{CONH}-$)、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、アジン($-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$)、アゾ($-\text{N}=\text{N}-$)またはアゾキシ($-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$)からなる群より選ばれる基と連結している有機基を表す。 R_2 は $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{N}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの二重結合(但し、芳香環を形成する二重結合を除く)を有する光配向性基を表し、 R_3 は各々独立して、水素原子、1～8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表し、 n は2から10までの整数を表す。

)

で表されるマレイミド誘導体を含む光配向材料。

【請求項2】 一般式(1)において、 n が2であることを特徴とする請求項1に記載の光配向材料。

【請求項3】 一般式(1)において、 R_2 が、アゾ基、シンナモイル基、クマリン基、カルコン基、ベンゾフェノン基からなる群より選ばれる基を有する光配向性基である請求項1または2に記載の光配向材料。

【請求項4】 一般式(1)において、 R_2 がベンゾフェノン構造を有する

光配向性基である請求項 1 ～ 3 に記載の光配向材料。

【請求項 5】 請求項 1 ～ 4 に記載の光配向材料を基板上に塗布し、マレイミド基を重合させ、次いで偏光を照射して光配向性基を光反応させる光配向膜の製造方法。

【請求項 6】 マレイミド基を加熱によって重合させることを特徴とする請求項 5 に記載の光配向膜の製造方法。

【請求項 7】 偏光が紫外線であることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の光配向膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、液晶の配向方法に関し、特に光を照射することで、ラビングを行うことなく液晶分子を配向させることのできる光配向膜に関する。本発明の光配向膜は、液晶表示素子用等の光配向膜として好適に用いられる。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

液晶表示装置においては、液晶の分子配列の状態を電場等の作用によって変化させて、これに伴う光学的特性の変化を表示に利用している。

多くの場合、液晶は二枚の基板の間隙に挟んだ状態で用いられるが、ここで液晶分子を特定の方向に配列させるために、基板の内側に配向処理が行われる。

【0 0 0 3】

通常、配向処理は、ガラス等の基板にポリイミド等の高分子の膜を設け、これを一方向に布等で摩擦する、ラビングという方法が用いられる。これにより、基板に接する液晶分子はその長軸（ダイレクタ）がラビングの方向に平行になるように配列する。

たとえば、ツイストネマチック（TN）セルでは二枚の直交した偏光板の間に、内側に配向膜が塗布された二枚の基板を対向させ、そのラビング方向が互いに直交するように配置し、光透過率の変化による表示を可能にしている。

【0 0 0 4】

しかしながら、ラビング法は製造装置が簡単であるという利点を有するものの、製造工程において静電気や埃が発生するため、配向処理後に洗浄工程が必要となるとともに、特に近年多く用いられている T F T 方式の液晶セルでは静電気によりあらかじめ基板に設けられた T F T 素子が破壊され、これが製造における歩留まりを下げる原因にもなっている。

一方、液晶表示素子においては構成されている液晶分子の傾きに方向性があるため、表示素子を見る方向によって表示色やコントラストが変化する等といった視野角依存性が問題となっている。

【 0 0 0 5 】

これを改善する方法の一つとしては、一画素を分割して、領域ごとに液晶分子のプレチルト角（特開昭 6 2 - 1 5 9 1 1 9 号公報）や配向方向（特開昭 6 3 - 1 0 6 6 2 4 号公報）を変える配向分割法が考案されている。このような、分割領域ごとの配向は、従来のラビング法ではプロセスが煩雑で、実用には適さない。

【 0 0 0 6 】

かかる問題を解決するために、近年ラビングを行わない液晶配向制御技術が注目されている。このようなラビングレスの配向技術としては、斜方蒸着法、L B（ラングミュアー—ブロッジェット）膜法、フォトリソグラフィ法、光配向法等が検討されてきた。とりわけ、偏光された光を基板上に設けられた塗膜に照射して、液晶配向性を生じさせる光配向法は簡便であり、配向処理後に洗浄工程が不必要であり、さらにフォトマスク等を用いることにより上記の配向分割を容易に行うことができるため、盛んに研究が行われている。

この光配向法は、有機分子中の光配向性基、例えばアゾ基等の光異性化によるもの、シンナモイル基、クマリン基、カルコン基等の光二量化によるもの、ベンゾフェノン基等の光架橋やポリイミド樹脂等の光分解によるもの等が報告されている。

【 0 0 0 7 】

これらの光異性化、光二量化や光架橋を利用した光配向膜材料としては、ガラス等の基板に塗布した際に均一な膜が得られるよう高分子材料が用いられること

が多く、上記の様な光配向性基がこの高分子材料の側鎖や主鎖に導入される場合が多い。また、光配向性を有する分子をゲスト分子とし、高分子化合物からなるホスト化合物に分散させて用いる場合もある。

【0008】

しかし、光異性化型の場合、偏光紫外線の照射による分子のシストランス（*c i s - t r a n s*）異性化を利用しているため、光配向処理後の光安定性に問題がある。また、光分解型の場合、光配向処理を行った際に生じる分解生成物により液晶が汚染されるおそれがあるため、処理後に基板を洗浄する必要がある、光配向膜の洗浄不要といった特長が失われる。また、高分子材料を用いた光配向材料の多くは溶剤に対する溶解性が低く、基板に塗布する際に使用できる溶媒の種類が限られるといった問題がある。さらに、従来の光配向膜材料の多くは熱的安定性に関しても不十分である。

【0009】

これらの問題点を解決し、光配向膜の液晶配向能が長期間安定に得られるようにする方法の例としては、偏光照射によって配向性を示す光配向性基を付加した重合性モノマーを熱もしくは光重合させ、かつ偏光照射によって光配向させる方法がある。しかし多くの場合、モノマーを熱もしくは光重合させるには重合開始剤の添加が必要となる。この重合開始剤は低分子化合物であるため、光配向膜の硬化後であっても、長期間が経過すると、セル内の液晶層に重合開始剤が拡散し、液晶表示素子としての特性、例えば電圧保持率を劣化させるおそれがある。

【0010】

重合開始剤の不要な光重合性基としては、マレイミド基がある。このマレイミド基を有する化合物を用いた光配向膜は特開 2 0 0 0 - 5 3 7 6 6 号公報や特許 2 9 6 2 4 7 3 号公報に開示されている。これらはマレイミド化合物の主鎖に光配向性基を側鎖として付加したものであるが、これらの光配向膜においても、耐熱性や液晶配向能の長期安定性については未だ不十分である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明が解決しようとする課題は、良好な液晶表示素子特性、例えば電圧保持

率を有し、かつ良好な配向安定性と光や熱に対する十分な耐久性を有する光配向膜を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】

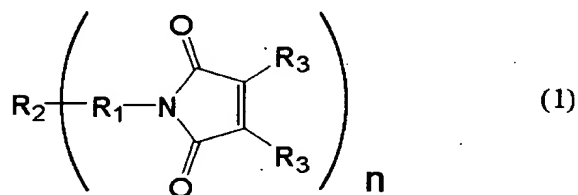
本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、特定のマレイミド誘導体を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は上記課題を解決するために、

(A) 一般式(1)

【0013】

【化2】



【0014】

(式中、 R_1 は各々独立して、①直鎖アルキレン基、②分岐アルキレン基、③シクロアルキレン基、④アリールアルキレン基及び⑤シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基、もしくは、これらの有機基の複数個が、単結合、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、エステル($-COO-$)、エーテル($-COC-$)、アミド($-CONH-$)、 $-C(CH_3)=CH-$ 、 $-CH=N-$ 、アジン($-CH=N-N=CH-$)、アゾ($-N=N-$)またはアゾキシ($-N(O)=N-$)からなる群より選ばれる基と連結している有機基を表す。 R_2 は $C=C$ 、 $C=N$ 、 $N=N$ 、 $C=O$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの二重結合(但し、芳香環を形成する二重結合を除く)を有する光配向性基を表し、 R_3 は各々独立して、水素原子、1～8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表し、 n は2から10までの整数を表す。)

で表されるマレイミド誘導体を含む光配向材料と、

【0015】

(B) 一般式(1)において、 n が2であることを特徴とする上記(A)に記載の光配向材料と、

【0016】

(C) 一般式(1)において、 R_2 が、アゾ基、シンナモイル基、クマリン基、カルコン基、ベンゾフェノン基からなる群より選ばれる基を有する光配向性基である上記(A)または(B)に記載の光配向材料と、

【0017】

(D) 一般式(1)において、 R_2 がベンゾフェノン構造を有する光配向性基である上記(A)～(C)に記載の光配向材料と、

【0018】

(E) 上記(A)～(C)に記載の光配向材料を基板上に塗布し、マレイミド基を重合させ、次いで偏光を照射して光配向性基を光反応させる光配向膜の製造方法と、

【0019】

(F) マレイミド基を加熱によって重合させることを特徴とする上記(E)に記載の光配向膜の製造方法、及び、

【0020】

(G) 偏光が紫外線であることを特徴とする上記(E)または(F)に記載の光配向膜の製造方法とからなるものである。

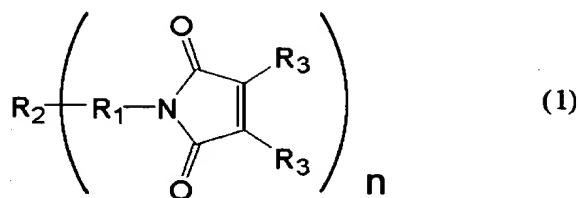
【0021】

【発明の実施の形態】

本発明は、一般式(1)で表されるマレイミド誘導体を用いることを特徴とする光配向膜に関するものである。

【0022】

【化3】



【0023】

一般式(1)において、 R_1 は各々独立して、①直鎖アルキレン基、②分岐アルキレン基、③シクロアルキレン基、④アリアルアルキレン基及び⑤シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基を表す。

【0024】

これらの有機基としては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基の如き直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、ネオペンチル基の如き分岐アルキル基を有するアルキレン基；

【0025】

シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基の如きシクロアルキレン基；ベンジレン基、2,2-ジフェニルトリメチレン基、1-フェニルエチレン基、1-フェニルテトラエチレン基の如き主鎖または側鎖にアリアル基を有するアリアルアルキレン基；シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシルエチレン基、1-シクロヘキシルテトラエチレン基の如き主鎖あるいは側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルキレン基等が挙げられる。

【0026】

また、 R_1 は、これら上記に挙げた有機基の複数個が、単結合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、エステル($-\text{COO}-$)、エーテル($-\text{COC}-$)、アミド($-\text{CONH}-$)

CONH-)、 $-C(CH_3)=CH-$ 、 $-CH=N-$ 、アジン($-CH=N-N=CH-$)、アゾ($-N=N-$)またはアゾキシ($-N(O)=N-$)からなる群より選ばれる基と連結していても良い。

【0027】

このような連結された基としては、具体的には、例えば、少なくとも2つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された(ポリ)エーテルから構成される基、少なくとも1つの炭化水素基がエステル結合で結合された(ポリ)エステルから構成される基、少なくとも2つの炭化水素基が、エーテル結合された(ポリ)エーテル(ポリ)オールと(ポリ)カルボン酸とをエステル化して得られる(ポリ)カルボン酸{(ポリ)エーテル(ポリ)オール}エステルから構成される基等が挙げられる。

【0028】

上記一般式(1)において、 R_2 は光配向性基を表す。光配向性基は、偏光を照射することで二量化、架橋、シストランス(cis-trans)異性化等の配向性が得られるような光反応を生じる基であるならば特に限定されないが、中でも $C=C$ 、 $C=N$ 、 $N=N$ 、 $C=O$ からなる群より選ばれる少なくとも一つの二重結合(但し、芳香環を形成する二重結合を除く)を有する光配向性基が特に好ましく用いられる。

【0029】

これらの光配向性基の基本構造としては、以下のものが挙げられる。

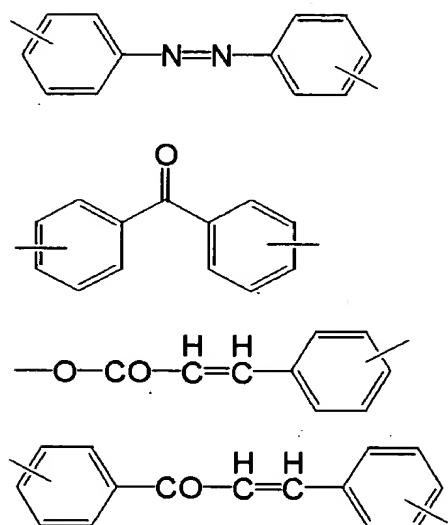
例えば、 $C=C$ 結合を有する光配向性基としては、ポリエン、スチルベン、スチルバゾール、スチルバゾリウム、シンナモイル、ヘミチオインジゴ、カルコン等の構造を有する基が挙げられる。 $C=N$ 結合を有する光配向性基としては、芳香族シッフ塩基、芳香族ヒドラゾン等の構造を有する基が挙げられる。 $N=N$ 結合を有する光配向性基としては、アゾベンゼン、アゾナフタレン、芳香族複素環アゾ、ビスアゾ、ホルマザン等のアゾ構造を有する基や、アゾキシベンゼンを基本構造とするものが挙げられる。 $C=O$ 結合を有する光配向性基としては、ベンゾフェノン、クマリン等の構造を有する基が挙げられる。

【0030】

具体的には、例えば、以下の構造を有する基が挙げられる。勿論、これらの構造にアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリルオキシ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、ヒドロキシル基、スルホン酸基、ハロゲン化アルキル基等の1つ以上の残基が結合していても差し支えない。

【0031】

【化4】



【0032】

中でも、ベンゾフェノン構造を有する光配向性基を有するマレイミド誘導体を用いた光配向材料は、光配向に必要な偏光の照射量が少なく、かつ得られた光配向膜の熱安定性、経時安定性が優れているため、特に好ましい。

【0033】

本発明において、これら R_2 で表される光配向性基は、 R_1 で表される有機基と、単結合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 基、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 基、エステル ($-\text{COO}-$) 基、エーテル ($-\text{COC}-$) 基、アミド ($-\text{CONH}-$) 基、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ 基、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 基、アジン ($-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$) 基、アゾ ($-\text{N}=\text{N}-$) 基またはアゾキシ ($-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$) 基によって結合している。

【0034】

上記一般式 (1) において、 R_3 は、各々独立して、水素原子、1～8個の炭

素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表す。

【0035】

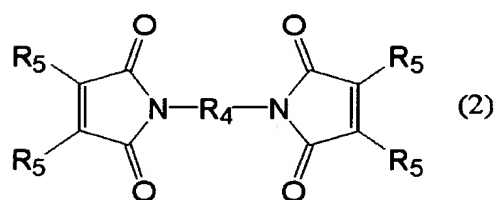
上記一般式(1)において、 n は、2から10までの整数を表す。中でも、マレイミド基の重合が容易に進行し、安定なマレイミド重合体を形成すること、光配向性基の光配向に必要な光エネルギーの量が比較的少ないことから、 n は2であることが特に好ましい。

【0036】

本発明の光配向材料においては、光配向性基の導入密度を調整し、液晶の配向状態を向上させる目的、あるいは溶剤に対する溶解度を改善し、基板に対する塗布性を向上させる目的等で、下記一般式(2)で示されるようなマレイミド化合物を適宜混合しても良い。また、光配向のための照射光に対する良好な感度を得るために、一般式(1)で表される光配向性基を含むマレイミド誘導体と、一般式(2)で表されるような光配向性基を含まないマレイミド誘導体とを共重合させても良い。この光配向性基を含まないマレイミド誘導体の混合割合は全体に対し0～80重量%の範囲内であることが好ましく、特に好ましくは0～50重量%の範囲である。

【0037】

【化5】



【0038】

(式中、 R_4 は各々独立して、①直鎖アルキレン基、②分岐アルキレン基、③シクロアルキレン基、④アリールアルキレン基及び⑤シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基、もしくは、これらの有機基の複数個が、単結合、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、エステル($-\text{COO}-$)、エーテル($-\text{COC}-$)、アミド($-\text{CONH}-$)、 $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、アジン($-\text{CH}=\text{N}-\text{N}=\text{CH}-$)、アゾ($-\text{N}=\text{N}-$)またはア

ゾキシ ($-N(O)=N-$) からなる群より選ばれる基と連結している有機基を表す。また、 R_5 は各々独立して、水素原子、1～8個の炭素原子を含むアルキル基、フェニル基またはハロゲン原子を表す。)

【0039】

上記一般式 (2) において、 R_4 は各々独立して、①直鎖アルキレン基、②分岐アルキレン基、③シクロアルキレン基、④アリアルアルキレン基及び⑤シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基を表す。

【0040】

これらの有機基としては、具体的には、例えば、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基の如き直鎖状アルキレン基；1-メチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、1-メチルテトラメチレン基、2-メチルテトラメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、ネオペンチル基の如き分岐アルキル基を有するアルキレン基；

【0041】

シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基の如きシクロアルキレン基；ベンジレン基、2, 2-ジフェニルトリメチレン基、1-フェニルエチレン基、1-フェニルテトラエチレン基の如き主鎖または側鎖にアリアル基を有するアリアルアルキレン基；シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシルエチレン基、1-シクロヘキシルテトラエチレン基の如き主鎖あるいは側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキルアルキレン基等が挙げられる。

【0042】

また、 R_4 は、これら上記に挙げた有機基の複数個が、単結合、 $-CH=CH-$ 、 $-C\equiv C-$ 、エステル ($-COO-$)、エーテル ($-COC-$)、アミド ($-CONH-$)、 $-C(CH_3)=CH-$ 、 $-CH=N-$ 、アジン ($-CH=N-N=CH-$)、アゾ ($-N=N-$) またはアゾキシ ($-N(O)=N-$) からなる群より選ばれる基と連結していても良い。

【 0 0 4 3 】

このような連結された基としては、具体的には、例えば、少なくとも2つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された（ポリ）エーテルから構成される基、少なくとも1つの炭化水素基がエステル結合で結合された（ポリ）エステルから構成される基、少なくとも2つの炭化水素基が、エーテル結合された（ポリ）エーテル（ポリ）オールと（ポリ）カルボン酸とをエステル化して得られる（ポリ）カルボン酸 {（ポリ）エーテル（ポリ）オール} エステルから構成される基等が挙げられる。

【 0 0 4 4 】

次に、本発明の光配向材料を用いて、光配向膜とこれを具備した液晶表示素子を製造する方法の例を述べる。

【 0 0 4 5 】

まず、本発明の光配向材料は適切な溶媒に溶解して用いる。この際、溶媒は特に限定されないが、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ブチルセロソルブ、 γ -ブチロラクトン、クロロベンゼン、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン等が一般的に用いられる。中でもN-メチルピロリドン、ブチルセロソルブ、 γ -ブチロラクトン、は塗布性が良好で、均一な膜が得られることから、特に好ましい。

【 0 0 4 6 】

上記光配向材料の溶液をガラス等の基板にスピンコーティング法、印刷法等の方法によって塗布し、乾燥後、マレイミド基の重合および光配向性基の配向操作を行う。

【 0 0 4 7 】

光や熱によるマレイミド基の重合操作は、配向した光配向性基に影響を与える恐れがあるため、光配向性基の配向に先立って行うことがより好ましいが、アゾベンゼンのような可逆的な光異性化による光配向の状態を固定化する目的で、光配向を行った後に光配向に用いた光とは別の波長（光異性化を生じない波長）を用いて、マレイミド基の重合操作を行う場合もある。

【 0 0 4 8 】

マレイミド基の重合は紫外線等の光照射あるいは加熱によって行われる。光照射で行う場合は、光配向性基が配向を生じない波長の光で行うことが好ましい。一方、加熱による重合は、光配向操作の前に行うと、基板に塗布する際に用いた溶媒の乾燥も兼ねることができ、より好ましい。また、マレイミド基を完全に重合させるため、最初に、光照射あるいは加熱で重合を行い、次に光配向操作を行った後、更に加熱もしくはマレイミド基の光重合に適した無偏光の光照射を行っても良い。

【0049】

光配向性基の配向操作は偏光を照射することによって行われる。偏光の波長は光配向性基が効率よく光反応する波長が選ばれ、可視光線、紫外線等が挙げられるが、中でも紫外線が好ましい。また、偏光は、直線偏光や楕円偏光が多く用いられる。このとき、液晶分子のプレチルトを得るために、偏光を基板に対して斜め方向から照射する方法や、偏光照射後に斜め方向から無偏光の光を照射する方法を用いても良い。

【0050】

本発明においては、光配向性基を有するマレイミド誘導体を含有する光配向材料を基板に塗布した後、マレイミド基を重合させ、さらに光配向性基を配向することによって光配向膜を得る。塗布する材料がモノマーであるため、溶剤溶解性が高く、塗布が容易であるという特徴を有する。また、両末端にマレイミド基を有していることから、重合後は架橋構造の中に光配向性基を有する構造となるため、光や熱に対する安定性が高い光配向膜が得られる。

【0051】

また、マレイミドによる重合は重合開始剤を必要としないため、液晶セル作製後に、液晶中に重合開始剤が溶出することがなく、電圧保持率の低下等、液晶表示素子の性能劣化の原因を取り除くことができる。

【0052】

【実施例】

以下、合成例、実施例および比較例を用いて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の範囲に限定されるものではない。

【0053】

[合成例1]

ベンゾフェノンを含むマレイミド系光配向材料の合成

a. マレイミド酢酸の合成

攪拌機、温度計、滴下ロート、ディーンスターク分留器及び冷却管を備えた容量500ミリリットルの4つ口フラスコに、トルエン140g、p-トルエンスルホン酸一水和物5.2g及びトリエチルアミン2.8gを順次仕込み、攪拌しながら無水マレイン酸30gを加えた後、30℃まで昇温させながら溶解させた。さらにグリシン23gを加えた後、攪拌しながら70℃で3時間反応させた。トルエン50g、トリエチルアミン60gを加え、溶媒を加熱還流させて生成する水を除去しながら1時間反応させた。反応混合物から溶媒を留去して得られた残留物に、4mol/dm³の塩酸を加えてpH2に調整した後、加熱-再結晶して、マレイミド酢酸の淡黄色固体7.3gを得た。

【0054】

b. 4, 4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゾフェノンの合成

攪拌機、温度計、滴下ロート及び冷却管を備えた容量300ミリリットル4つ口フラスコに、2-ブロモエタノール62.5gを入れ、氷浴による冷却下、攪拌しながらN-メチルピロリドン100gを加えた。これにp-トルエンスルホン酸一水和物10mgを加え、ジヒドロピラン42.1gを約10分かけて滴下した。氷冷下で2時間攪拌し、さらに室温で2時間攪拌した後、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン42.8gおよび炭酸カリウム69.1gを加え、120℃で3時間反応した。冷却後、400mlの水に反応混合物を加え、400mlのトルエンで2回抽出し、得られたトルエン層を無水硫酸ナトリウムで乾燥し、エバポレータで溶媒を留去した。

得られた残渣にメタノール450g、水70g、濃塩酸1.0gを加え、室温で一晩攪拌し、生成した沈殿を濾過し、メタノールでよく洗浄した後に乾燥させ、4, 4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゾフェノン52gを得た。

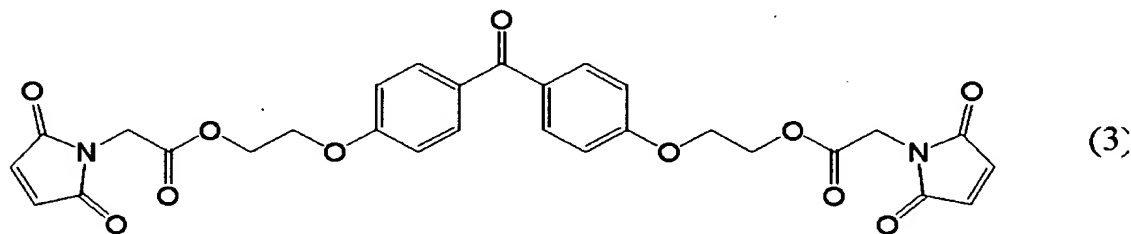
【0055】

c. マレイミド系光配向材料の合成

攪拌機、温度計、ディーンスターク分留器及び冷却管を備えた容量500ミリリットルの3つ口フラスコに、合成例1のaで得たマレイミド酢酸8.8g、合成例1のbで得た4,4'-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)ベンゾフェノン6.1g、p-トルエンスルホン酸一水和物0.4g、ヒドロキノン20mg及びトルエン150mlを順次仕込み、減圧下、90℃に加熱して、溶媒を還流させて生成する水を除去しながら15時間反応させた。反応終了後、反応混合物を熱時濾過し、得られた固体をメタノールでよく洗浄し、乾燥させることにより式(3)

【0056】

【化6】



で表されるマレイミド系光配向材料8.6gを得た。

【0057】

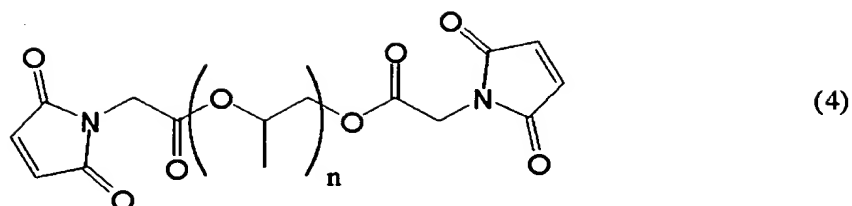
【合成例2】

ベンゾフェノンを含むしないマレイミド誘導体の合成

攪拌機、温度計、ディーンスターク分留器及び冷却管を備えた容量500ミリリットルの3つ口フラスコに、合成例1のaで得たマレイミド酢酸8.8g、数平均分子量400のポリプロピレングリコール5.0g、p-トルエンスルホン酸一水和物0.4g、ヒドロキノン20mg及びトルエン150mlを順次仕込み、減圧下、90℃に加熱して、溶媒を還流させて生成する水を除去しながら15時間反応させた。反応終了後、反応混合物を希水酸化ナトリウム溶液で2回、次いで純水で3回洗浄し、トルエンを留去して式(4)

【0058】

【化 7】



で表されるマレイミド誘導体 7. 7 g を得た。

【0059】

【合成例 3】

シンナモイル基を含有するマレイミド誘導体の合成

a. 4-(2-ヒドロキシエトキシ) シンナミックアシッド-2-ヒドロキシエチルエステルの合成

容量 500 ml のオートクレーブに水酸化ナトリウム 40.0 g (1.0 mol) のエタノール 80 ml、水 100 ml の混合溶液を仕込み、4-ヒドロキシケイ皮酸 82.1 g (0.5 mol) を加えて溶解させる。氷冷しながらオキシラン 132.2 g (3.0 mol) を加えて密閉し、80℃で6時間反応させる。水 200 ml を加えて希釈し、酢酸エチル 100 ml で2回抽出する。抽出液をシリカゲルクロマトグラフィーで精製した後、酢酸エチルを減圧下留去、乾固し、ブタノールで再結晶して、4-(2-ヒドロキシエトキシ) シンナミックアシッド-2-ヒドロキシエチルエステル 90.8 g (72%) を得た。

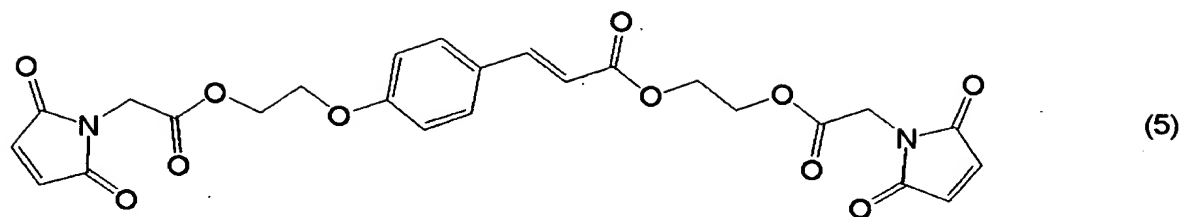
【0060】

b. シンナモイル基を含有するマレイミド誘導体の合成

攪拌機、温度計、ディーンスターク分留器及び冷却管を備えた容量 500 ミリリットルの3つ口フラスコに、合成例 1 の a で得たマレイミド酢酸 8.8 g、合成例 3 の a で得た 4-(2-ヒドロキシエトキシ) シンナミックアシッド-2-ヒドロキシエチルエステル 5.1 g、p-トルエンスルホン酸一水和物 0.4 g、ヒドロキノン 20 mg 及びトルエン 150 ml を順次仕込み、減圧下、90℃に加熱して、溶媒を還流させて生成する水を除去しながら15時間反応させた。反応終了後、反応混合物を熱時濾過し、得られた固体をメタノールでよく洗浄し、乾燥させることにより式 (5)

【0061】

【化8】



で表されるマレイミド誘導体 7. 8 g を得た。

【0062】

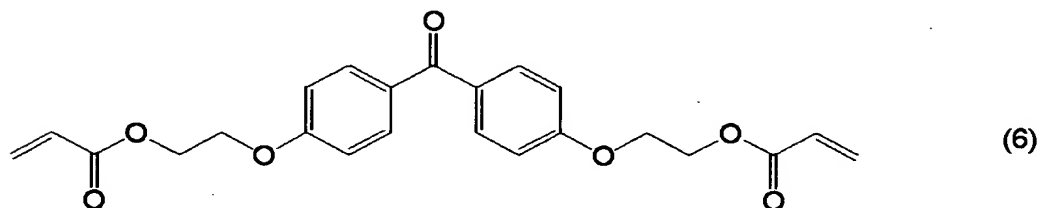
【比較合成例 1】

ベンゾフェノンを含むアクリル酸系光配向材料の合成

合成例 1 の c. マレイミド誘導体の合成において、マレイミド酢酸の代わりにアクリル酸を用いて式 (6)

【0063】

【化 9】



で表されるアクリル酸系光配向材料を得た。

【0064】

【比較合成例 2】

マレイミドを主鎖に持ち、光配向性基を側鎖に有する光配向材料の合成

a. ポリヒドロキシフェニルマレイミドの合成

窒素が充填された 3 つ口丸底フラスコに米国、ポリサイエンス社 (Polyscience co., U. S. A.) の無水マレイン酸ポリマー 5 g とアミノフェノール 3 g をキシレン 100 ml に入れて常温で 30 分間攪拌し、さらにイソキノリン 2.9 g を入れ、徐々に昇温して 150℃ まで上げた後、反応中に生成した水を続けて除去しながら 3 時間程度反応を続けた。水が生成しなくなったこ

とを確認して反応を終了し、温度を常温に下げた後、メタノール500mlに注いで生成物を沈殿させ、減圧濾過後100℃で真空乾燥してポリヒドロキシフェニルマレイミドを得た。

【0065】

b. 側鎖（パラフルオロベンゾイルシンナモイルクロライド）の合成

パラヒドロキシケイ皮酸16.42g（0.1モル）と水酸化ナトリウム8gを水100mlとジメチルスルホキシド（DMSO）100mlに溶解し、0℃で激しく攪拌しながら、パラフルオロベンゾイルクロライド15.86g（0.1モル）を徐々に滴下した。常温で約2時間反応した後、薄い塩酸でpH=6~7に中和した。得られた固体状の中間体を濾過して水で完全に洗滌した。真空下で完全に乾燥させた後、エタノールの中で再結晶させてパラフルオロベンゾイルオキシケイ皮酸を収率90%で得た。これを塩化チオニル1.2当量と塩化メチレン約50mlを添加し、常温で透明な溶液が得られるまで反応させた。反応後、溶媒と塩化チオニルを真空下で除去し、完全に乾燥させてパラフルオロベンゾイルシンナモイルクロライドを得た。

【0066】

c. マレイミドを主鎖に持ち、光配向性基を側鎖に有する光配向材料の合成

比較合成例2のa. で得られたポリヒドロキシフェニルマレイミド1.7gをN-メチルピロリドン（NMP）50mlに溶解した後、トリエチルアミン1.0gを入れて30分間攪拌した。反応温度を5℃に下げて激しく攪拌しながら前記の比較合成例2のb. で得られたパラフルオロベンゾイルシンナモイルクロライド2.13gをゆっくり滴下した。パラフルオロベンゾイルシンナモイルクロライドのすべてを滴下した後、1時間程度続けて攪拌し、反応を終了した。反応液を、水とメタノール各々200mlを混合したビーカーに注いで生成物を沈殿させ、その後続けて過量の水とメタノールで徹底的に洗滌した後、減圧濾過し真空乾燥させて、最終的に側鎖にパラフルオロベンゾイルシンナモイル基を有し、マレイミドを主鎖に持つ光配向材料を得た。

【0067】

以上の合成例及び比較合成例により得られた光配向材料を用いて、光配向膜を

作成し、物性評価を行った。光配向膜の作成方法及び物性評価方法は、下記の方法に従い行った。

【0068】

〔光配向膜の作成方法〕

a. 光配向材料溶液の調製

合成例で得られたマレイミド誘導体を、N-メチルピロリドン／ブチルセロソルブ＝1／1の混合溶媒に溶かして、固形分濃度5%溶液とし、これを0.1 μm のフィルターでろ過し、光配向材料溶液とした。

【0069】

b-1. 光配向膜作成（熱硬化方法）

上記a.の方法で得られた光配向材料溶液を、スピンコーターにてITO電極付ガラス基板上に均一に塗布し、190℃、1時間で乾燥及び硬化を行った。次に、得られた塗膜表面に超高圧水銀ランプより、積算光量で30 J/cm^2 の365 nm付近の直線偏光した紫外光を照射し、光配向膜を作成した。

【0070】

b-2. 光配向膜作成（光硬化方法）

上記a.の方法で得られた光配向膜溶液を、スピンコーターにてITO電極付ガラス基板上に均一に塗布し、100℃、15分乾燥したのち、塗膜表面に超高圧水銀ランプより、積算光量で2 J/cm^2 の波長313 nm付近の紫外光を照射した。次に、得られた塗膜表面に超高圧水銀ランプより、積算光量で30 J/cm^2 の365 nm付近の直線偏光した紫外光を照射し、光配向膜を作成した。

【0071】

c. 液晶セルの作成

上記b-1または2で得られた光配向膜基板の周囲に直径8 μm のスチレンビーズを含んだエポキシ系接着剤を液晶注入口を残して塗布し、配向面が相対するよう、かつ偏光光の方向が直交する向きに重ねあわせて圧着し、接着剤を150℃、90分かけて硬化させた。

次いで、液晶注入口よりネマチック液晶（5CB）をアイソトロピック相で真空注入し充填した後、エポキシ系接着剤で液晶注入口を封止した。

【 0 0 7 2 】

〔光配向膜の評価方法〕

a. 液晶配向性評価

上記 c. の方法で得られた液晶セルを、偏光方向が直交する 2 枚の偏光板の間に挟み、電極間に 5 V の電圧を印加して ON / OFF し、明暗をスイッチングさせることにより、液晶の配向性を評価した。

【 0 0 7 3 】

b. 電圧保持率の測定

上記 c. の方法で得られた液晶セルに、5 V の直流電圧を 6 4 マイクロ秒間印加し、つづいて 1 6 . 6 ミリ秒間開放した後の初期印加電圧に対する電圧の保持率を測定した。

【 0 0 7 4 】

c. 耐久性の測定

この液晶セルを 8 0 °C にて 1 0 0 0 時間保持したのちの、配向性を目視評価した。

【 0 0 7 5 】

〔実施例 1〕

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (3) から、上記配向膜溶液の調製方法に従い、光配向溶液を調製し、次に b - 1 . の光配向膜の熱硬化作成方法に従い、光配向膜を作成した。得られた光配向膜を用いて液晶セルを作成し、上記評価方法に従い物性評価を行った。

この結果、電圧保持率は 9 9 %、また液晶配向性、耐久性共に良好であった。

【 0 0 7 6 】

〔実施例 2〕

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (3) から、上記光配向膜溶液の調製方法に従い、光配向溶液を調製し、次に b - 2 . の光配向膜の光硬化作成方法に従い、光配向膜を作成した。得られた光配向膜を用いて液晶セルを作成し、上記評価方法に従い物性評価を行った。

この結果、電圧保持率は 9 9 %、また液晶配向性、耐久性共に良好であった。

【 0 0 7 7 】

〔実施例 3〕

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (3) を、合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (3) 及び合成例 2 で得られたマレイミド誘導体 (4) の重量比 1 / 1 混合物とした他は、実施例 1 と同様にして、評価を行った。

この結果、電圧保持率は 9 9 % と良好で、また液晶配向性、耐久性共に良好であった。

【 0 0 7 8 】

〔実施例 4〕

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (3) を、合成例 3 で得られたマレイミド誘導体 (5) に代えた他は、実施例 1 と同様にして、評価を行った。

この結果、電圧保持率は 9 9 % と良好で、また液晶配向性、耐久性共に良好であった。

【 0 0 7 9 】

〔比較例 1〕

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (3) を、比較合成例 1 で合成したアクリル酸誘導体 (6) 及びそれに対して 2, 2 ‘-アゾビスイソブチロニトリルを 0 . 1 % 加えたものに代えた他は、実施例 1 と同様にして、評価を行った。

この結果、液晶配向性、耐久性は良好であったが、電圧保持率は 8 9 % と低かった。

【 0 0 8 0 】

〔比較例 2〕

合成例 1 で得られたマレイミド誘導体 (3) を、比較合成例 2 で合成した側鎖にパラフルオロベンゾイルシンナモイル基を有し、マレイミドを主鎖に持つ光配向材料に代えた他は、実施例 1 と同様にして、評価を行った。

この結果、電圧保持率は 9 8 % と良好で、また液晶配向性も良好であったが、耐久性試験後は、明暗のスイッチングが不明瞭であり、配向性が低下していた。

【 0 0 8 1 】

【発明の効果】

本発明のマレイミド誘導体よりなる光配向材料を用いることにより、良好な液晶表示素子特性、例えば電圧保持率を有し、かつ良好な配向安定性と光や熱に対する十分な耐久性を有する光配向膜を得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な液晶表示素子特性、例えば電圧保持率を有し、かつ良好な配向安定性と光や熱に対する十分な耐久性を有する光配向膜を提供すること。

【構成】 光配向性基を有するマレイミド誘導体を含有する光配向材料、及び、光配向性基を有するマレイミド誘導体を含有する光配向材料を基板上に塗布し、最初にマレイミド基を重合させ、次に偏光を照射して光配向性基を光反応させた、ラビングを行うことなく液晶分子を配向させることのできる光配向膜の製造方法。

【選択図】 なし

特 2000-260764

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2000-260764
受付番号	50001102446
書類名	特許願
担当官	第二担当上席 0091
作成日	平成12年 8月31日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成12年 8月30日
-------	-------------

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002886]

1. 変更年月日	1990年 8月17日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都板橋区坂下3丁目35番58号
氏 名	大日本インキ化学工業株式会社